



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

Jc879 U.S. PTO  
10/080495



02/22/02

Bescheinigung      Certificate      Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.      Patent application No.      Demande de brevet n°  
01810318.4

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag  
For the President of the European Patent Office  
Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE 10/12/01

EPA/EPO/OEB Form 1014 - 02.91





**Blatt 2 der Bescheinigung  
Sheet 2 of the certificate  
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.: 01810318.4  
Application no.: 01810318.4  
Demande n°:

Anmeldetag:  
Date of filing: 27/03/01  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Apit Corp. SA  
1950 Sion  
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
Procédé de traitement de surface et dispositif pour la mise en oeuvre du procédé

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:	Tag:	Aktenzeichen:
State:	Date:	File no.
Pays:	Date:	Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:



## Procédé d traitement de surfac et dispositif pour la mise n oeuvre du procédé

5 La présente invention concerne un procédé de traitement de surface, tel que le dépôt d'un film-barrière ou la stérilisation, d'un objet à l'aide d'un plasma généré par un potentiel électrique et un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Les matériaux polymérisables tels que le PET (Polyéthylterphthalate), le PE 10 (Polyéthylène), le PP (Polypropylène) et autres, sont utilisé dans diverses industries pour des produits tels que les récipients pour boisson et nourriture, les flacons et tubes pharmaceutiques et de parfumerie, les réservoirs à essence, les récipients pour produits chimiques, les tubes au néon pour les réclames nocturnes, notamment en raison d'un bas coût et poids de ces matériaux. Néanmoins, un des désavantages des matériaux polymériques est leur perméabilité aux gaz. La perméabilité des bouteilles PET utilisées dans l'industrie alimentaire, par exemple, permet à l'oxygène de diffuser à travers la paroi de la bouteille et d'oxyder les aliments ou boissons qui, de par ce fait, perdent progressivement leurs propriétés telles que leur saveur, odeur, couleur. Les boissons gazeuses, par contre, perdent leur gaz carbonique. La perméabilité excessive des récipients en matière plastique diminue le temps de conservation des aliments. La diffusion de gaz à travers les parois en matière plastique peut avoir des effets néfastes sur un grand nombre d'autres produits, tels que des produits pharmaceutiques, cosmétiques, d'hygiène et d'entretien ménager. Dans le cas de réservoirs à essence ou d'autres récipients contenant des produits chimiques, la perméabilité des matériaux plastiques permet à ces produits de s'infiltrer dans la matière plastique de sorte qu'elle ne peut plus être facilement recyclée, qu'elle peut représenter un danger d'incendie. La perméabilité des tubes en plastique fait que les tubes au néon en plastique ne peuvent pas être commercialisés vu la perte de gaz au travers de leur paroi, qui rend leur durée de vie trop courte pour qu'ils soient commercialisables.

30

Un autre problème des matériaux plastiques provient des molécules aromatiques, telles que l'acétaldéhyde, qui se forment dans le volume du matériau et qui diffusent par la

suite vers la surface, se transmettant au liquide remplissant le récipient. De telles molécules altèrent le goût et l'odeur de la boisson ou de l'aliment.

Il existe des matériaux polymériques imperméables et compatibles avec les produits à conserver, comme par exemple le PEN, mais trop chers et lourds pour être avantageusement commercialisables.

Pour surmonter ces inconvénients, une des solutions consiste à utiliser, pour la fabrication du récipient, des matériaux multicouches, comprenant une ou plusieurs couches de produit polymérique relativement imperméable, ou une couche de feuille métallique (aluminium par exemple), imperméable, ces couches étant protégées sur leurs deux faces par des couches de matière plastique par exemple PET, compatibles avec les produits à conserver dans le récipient. Cette solution est efficace mais les récipients ainsi fabriqués sont chers et lourds.

Un autre moyen consiste à revêtir la surface intérieure du récipient d'un film imperméable dit "barrière". Différentes compositions peuvent former des barrières sur des polymères, telles que le carbone, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium ( $SiO_2$ ). Une des méthodes connue de dépôt de barrières est le dépôt par un plasma en contact avec la surface et en présence d'un gaz fournissant les molécules formant la couche. Le dépôt de film par plasma est avantageux parce que, d'une part, le plasma prépare la surface au dépôt en la nettoyant et en l'activant et, d'autre part, il permet de décomposer le produit fournissant les molécules barrières, de les transporter jusqu'à la surface à traiter, et de contrôler la composition et la stoechiométrie du film à déposer de façon à respecter les exigences d'adhésion, les propriétés optiques, la qualité de la surface en contact avec le produit à conserver.

Dans l'état actuel de la technique, des dépôts de plasma sous vide et des dépôts de plasma à pression atmosphérique sont proposés. Les techniques sous vide permettent de traiter uniformément les surfaces complexes, telles que la surface intérieure d'une bouteille PET, mais elles sont lentes et relativement coûteuses vu la nécessité de créer et de travailler dans une chambre à vide. L'équipement correspondant est complexe, extrêmement cher et difficilement adaptable à différents types de récipients. L'exigence

pour l'équipement d'être parfaitement hermétique est très difficile à assurer et la mauvaise exécution de cette exigence se répercute sur la répartition des propriétés du film-barrière.

5 Des méthodes utilisant des plasmas à pression atmosphérique, ont été discutées dans plusieurs publications telles que le brevet GB 1,098,693, la demande PCT WO 9722369 et la demande PCT WO 9946964.

10 Dans le brevet GB 1,098,693 on décrit un dispositif de traitement de surface intérieure d'une bouteille en plastique pour la stérilisation de cette surface. Le dispositif comporte une électrode centrale introduite, dans la bouteille, et une électrode extérieure entourant la bouteille, formant un système coaxial connecté à une source de courant à haute fréquence. De l'argon (Ar) est introduit dans la bouteille par un orifice dans l'électrode centrale pour réduire le potentiel électrique nécessaire à la création du plasma. Le dispositif décrit dans ce brevet est caractérisé par un champ électrique élevé de l'ordre de 450 V/cm et un courant très faible de l'ordre de quelques milliampères. Le temps de traitement est trop long et la puissance trop faible pour que ce procédé soit industrialisable et puisse concourir avec les méthodes de plasma de vide.

20

Dans la demande WO 9722369 consacrée à la stérilisation de récipients en matière plastique, on propose de former un plasma avec une source de courant RF dont l'amplitude de courant est élevée. On propose en outre de sortir l'électrode centrale de la bouteille, ce qui permet une cadence de stérilisation des bouteilles PET répondant aux besoins industriels. Un désavantage du procédé et du dispositif décrit dans cette demande est qu'ils ne permettent pas un traitement uniforme de la surface à traiter. On peut s'attendre à ce que le plasma ne recouvre qu'une partie de cette surface. Il s'ensuit une mauvaise stérilisation des surfaces qui n'ont pas été en contact avec le plasma. Pour les mêmes raisons, un tel procédé ne permettrait pas de créer une barrière uniforme sur toute la surface interne d'un récipient.

Dans la demande WO 9946964, un procédé de traitement de surface est décrit dans lequel un cordon pulsé de plasma à pression atmosphérique est formé qui balaie la

surface à traiter par un mouvement relatif de cette surface et du dispositif formant et confinant le cordon de plasma. On pourrait s'attendre à ce qu'un tel procédé permette le dépôt d'une couche par exemple imperméabilisante et une stérilisation uniforme de la surface à traiter, du fait que le cordon de plasma balaie toute la surface à traiter. En 5 réalité, il s'avère impossible, par la méthode décrite dans cette demande, d'obtenir un dépôt de film et une stérilisation de qualités satisfaisantes, pour les raisons découlant de l'analyse physique qui suit du procédé.

Tout d'abord, il faut remarquer, de manière générale que l'invention WO 9946964 se 10 réfère à une catégorie de plasmas, générés par décharges sous forme d'arcs. L'invention utilise le terme classique de stabilisation qui n'a de sens physique que pour des décharges d'arcs de plasma (voir définition de la stabilisation des décharges électriques par exemple dans le livre "The Applications of Plasmas to Chemical Processing. R. F. Baddour, R. S. Timmins, MIT Press, 1967, p. 14"). Toutes les figures 15 de l'invention WO 9946964 confirment cette constatation. Les arcs considérés dans l'invention en question sont de deux types : arcs à courant continu et arc généré par une source radio-fréquence, de type capacité.

Les propriétés physiques de ces deux types de décharges sont identiques comme l'ont 20 remarqué beaucoup d'auteurs (voir R. F. Baddour et R. S. Timmins, par exemple).

À pression atmosphérique, comme c'en est le cas dans les exemples cités dans l'invention, les décharges par arcs créent un plasma en équilibre thermodynamique (voir R. F. Baddour et R. S. Timmins).

25 L'arc de plasma, appelé dans l'invention WO 9946964 cordon de plasma, formé grâce à la concentration des lignes de courant à haute fréquence (décharge capacitaire), le long de l'arête de l'électrode latérale, mise à la terre, est une colonne de plasma pratiquement en équilibre thermodynamique. Ce cordon est formé dans le volume de gaz qui se trouve au voisinage de la surface à traiter. Le courant électrique y est régulièrement distribué, ainsi que la température. Entre la colonne de plasma et la 30 surface à traiter, existe une couche limite dans laquelle s'établit un gradient de température (de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$  K/mm) et un gradient de concentration (de l'ordre de  $10^{20}$ - $10^{22}$  particules/mm).

Ces deux gradients conditionnent un flux de chaleur et un flux de diffusion des particules activées vers la surface, le premier réchauffant le matériau traité et le second, en assurant le traitement (par exemple dépôt de film). Ce processus, typiquement, est dénommé dans la littérature, DPO (Dynamical Plasma Operation) (voir

5 PP. Koulik, *Dynamical Plasma Operating (DPO) of Solid Surfaces* Proceedings of the International Workshop on Plasma Jets in the Development of New Materials Technology, 3.9 09 1990 Frounze, USSR ed by O.P. Solonenko and A.I. Fedorchenko "VSP" Utrecht the Netherlands, Tokyo, Japan 1990, p.639-653).

10 Il s'en suit que, suivant ce procédé et le dispositif correspondant :

1. Une partie importante, incontrôlable, de l'énergie dépensée est perdue dans l'échauffement du gaz environnant et du matériau traité, d'où faible rendement de la méthode.
- 15 2. Vu l'échauffement local, comme le reconnaissent les inventeurs, il est nécessaire de créer un mouvement relatif, caractéristique de la méthode DPO, de déplacement de la colonne de plasma par rapport à la surface traitée. La vitesse de ce déplacement, malheureusement, est dictée non pas par la qualité optimale du traitement, mais par la nécessité de ne pas surchauffer le matériau. Cette vitesse est donc surélevée par rapport à la vitesse optimale de traitement.
- 20 3. Néanmoins l'expérience montre que des surchauffes locales sont inévitables et provoquent des claquages qui créent des défauts et des destructions locales du corps traité.
- 25 4. De ce fait, la surface traitée, forcée de se déplacer rapidement, entraîne une couche limite de gaz froid importante, qui souffle la décharge et l'éloigne de la surface à traiter. Cet éloignement, à son tour réduit le flux de diffusion des particules actives du plasma vers la surface à traiter, bloquant (arrêtant) le procédé lui-même. Donc, après un certain temps, la décharge n'a plus de raison d'être, puisqu'elle fonctionne sans aucune action sur la surface traitée.
- 30 5. C'est pourquoi, dans l'invention WO 9944964, il est proposé de renouveler la décharge par impulsions dont la fréquence, en fait, est dictée non pas par la

qualité du traitement, mais par l'exigence d'absence d'une surchauffe du matériau au-dessus de sa température critique (pour le PET, c'est 65-70°C).

6. L'expérience montre que, étant donné que le cordon de plasma est un décharge de volume, inévitablement, pour le cas de l'opération de dépôt de film, dans le volume du cordon de plasma se forme de la poudre (par exemple de la poudre de  $\text{SiO}_2$ ). Celle-ci se dépose, en partie sur la surface à traiter, lui donnant une apparence caractéristique (voile bleuâtre). Cette poudre n'a pas d'adhésion à la surface et peut être facilement éliminée par frottis. Par contre, elle représente un obstacle à la création d'un film de haute qualité d'imperméabilité.
10. En outre, le procédé proposé dans l'invention WO 9946964 ne permet pas d'adapter l'interface "substrat-film déposé" en fonction de la qualité de traitement voulu, par exemple, en activant la surface traitée, avant le dépôt, pour assurer une bonne adhésion du film déposé sur le substrat. Il n'est même pas possible d'effectuer un simple bombardement électronique de la surface, les électrons n'ayant pratiquement pas accès à la surface traitée puisque, la couche limite étant froide, la longueur de parcours moyen des électrons par rapport aux interactions élastiques ( $\leq 10^{-4}\text{cm}$ ) est de beaucoup inférieure à l'épaisseur de cette couche limite ( $\geq 10^{-2}\text{ cm}$ ).
15. En plus, vu l'inertie du cordon de plasma à toutes variations de composition, et vu que le plasma à l'intérieur du cordon et les composants gazeux à l'extérieur du cordon, et notamment dans la couche limite, sont pratiquement à l'état d'équilibre thermodynamique, il n'est pas possible, à l'aide de l'invention WO 9946964 de former des films à plusieurs couches de différente composition, chacune d'elle étant préparée par un traitement adéquat (notamment activation) des interfaces.
20. 25. 30. 35. L'invention WO 9946964 ne permet pas d'amplifier l'interaction "substrat solide-plasma", (et en particulier de solidifier le film et d'en améliorer l'adhésion au substrat) à l'aide des vibrations ultrasoniques générées par le plasma dans le matériau du substrat.
40. L'invention WO 9946964 dans la partie correspondant aux figures 9 et 10 n'est réalisable que lorsque est présente une électrode, de configuration particulière (développée d'un corps diélectrique d'épaisseur variant selon la

5

distance à l'électrode centrale, de forme épousant la forme du corps traité, etc.). Cette électrode permet de concentrer les lignes de courant. C'est cette concentration même qui conditionne la formation du cordon. Celui-ci suivra donc la forme de l'électrode, ce qui est contrôlable, notamment, visuellement.

10

Les désavantages mentionnés de l'invention WO 9946964 ont également, en partie, rapport aux autres inventions se référant aux méthodes, connues aujourd'hui, de traitement des matériaux polymériques par plasma, notamment par plasma de vide.

15 Un but de la présente invention est de réaliser un procédé de traitement de surface qui permet de réduire ou d'éviter les désavantages décrits plus haut. Il est avantageux de pouvoir effectuer un dépôt de barrière sur des recipients par plasma atmosphérique. Il est aussi avantageux de pouvoir effectuer d'autres traitements de surface tels que le nettoyage, le décapage, l'activation de surface, et la stérilisation. Il est très avantageux de pouvoir traiter la surface d'un objet complexe. Il est avantageux de pouvoir traiter simultanément les surfaces extérieures et intérieures d'objet creux (bouteilles, tubes, réservoirs).

20 Des buts de l'invention sont réalisés par le procédé selon la revendication 1.

Les revendications dépendantes décrivent des aspects avantageux de l'invention.

Le procédé revendiqué est avantageux car il permet :

25

- d'éviter la surchauffe locale et moyenne du matériau traité, en utilisant, au lieu d'un cordon de plasma généré par la concentration des lignes de courant à haute fréquence sur une électrode latérale extérieure, une décharge superficielle ramifiée par impulsions ultrasoniques, formée de filaments qui apparaissent, se développent en se déplaçant le long de la surface et disparaissent, le tout en un laps de temps de quelques dizaines de microsecondes, et ce, sans l'utilisation d'une électrode latérale concentrant les lignes de courant et le champ électrique ;

- de réaliser un plasma atmosphérique, dit froid (voir Baddour et Timmins p.27), c.à.d hors d'équilibre thermodynamique, en contact avec la surface électrique traitée, celle-ci restant également froide, et, de ce fait permettant aux électrons de bombarder la surface traitée, l'activant substantiellement de cette manière ;
- d'éviter les claquages à travers la paroi du corps traité dus à des surchauffes locales et qui provoquent des défauts et des destructions locales de la surface à traiter ;
- d'éviter l'influence néfaste sur tout traitement de surface de la couche limite formée sur la surface traitée ;
- d'accélérer le traitement de surface (notamment son activation, le dépôt de film ou la stérilisation) en effectuant l'ionisation, et l'activation des particules du plasma à l'aide d'ondes de choc issues des ramifications de la décharge lors de leur réflexion consécutive de la surface traitée, ce qui concourt à assurer un contact physique de plasma avec la surface traitée, en particulier, le contact des électrons ;
- d'intensifier le traitement de surface en générant la décharge ramifiée de telle manière qu'une partie de l'onde de choc incidente, générée par les filaments de plasma de la décharge ramifiée, pénètre à l'intérieur du corps traité, ces vibrations ultrasoniques créant une agitation atomique équivalente, pour le traitement de surface à froid, à l'agitation atomique provoquée par une augmentation de température du corps traité ;
- d'intensifier plus encore le traitement de surface en ajoutant aux vibrations ultrasoniques du corps traité celles d'un générateur d'ultrasons, n'choisisson, éventuellement, pour plus d'effet, en tant que fréquence d'oscillation, la fréquence propre du corps traité ;
- de réaliser des dépôts successifs de couches de différentes propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques, ces couches ayant une parfaite adhésion l'une, à l'autre, et assurant une bonne flexibilité, une adhésion correcte au substrat, une solidité suffisante et une bonne comptabilité avec le produit mis en contact avec le corps traité, tout cela conditionné par l'action des vibrations ultrasoniques qui accompagnent la décharge ;

- de traiter la surface, notamment intérieure d'un objet complexe, sans axes de symétrie, tel qu'un réservoir à carburant.

Un autre but de l'invention est de réaliser un dispositif pour la mise en œuvre du procédé qui permet d'éviter ou de réduire les désavantages mentionnés plus haut

Des buts de l'invention sont réalisés par le dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 16.

10 Les revendications dépendantes décrivent des aspects avantageux de l'invention.

Ce dispositif est avantageux, entre autres, parce qu'il permet :

- d'éliminer l'électrode latérale, indispensable dans l'invention WO9946964 et ne conserver qu'une électrode centrale, la seconde électrode à la terre, servant seulement à distribuer les lignes de courant le long de la surface traitée de manière à ce que celle-ci soit balayée longitudinalement par les ramifications de la décharge ;
- de distribuer les composantes gazeuses utilisées pour le traitement de surface, le long de cette surface en les envoyant vers cette surface sous un angle  $\alpha \neq 0$ , ce qui permet d'économiser les produits gazeux, d'uniformiser le traitement, et d'optimiser l'entrée, l'écoulement et la sortie des produits gazeux ;
- de déplacer et de positionner les électrodes de manière à éloigner ou rapprocher les filaments de la décharge ramifiée, notamment de les rapprocher au point de former un faisceau de filaments ;
- de moduler les impulsions de courant de manière à optimiser le fonctionnement de la décharge ramifiée ;
- d'ajouter aux vibrations ultrasoniques propres du traitement des vibrations développées par un générateur ultrasonique extérieur, de fréquence variable, de manière, éventuellement à choisir, comme fréquence des vibrations ultrasoniques ajoutées la fréquence propre du corps traité ;
- d'éviter, éventuellement, la nécessité du mouvement de rotation du corps traité, inévitabl dans le cas de l'invention WO 9946964.

Dans la présente invention, on décrit un procédé de traitement de surface d'un objet à l'aide d'un plasma généré par une décharge électrique dans lequel on forme et applique un plasma contre une partie de la surface à traiter.

5

Le plasma (1) est créé à l'intérieur d'un corps (1) (réipient) à partir d'une source de courant (4) générant des impulsions de courant par l'intermédiaire d'une électrode (3), fonctionnant en régime d'émission par champ électrique ou auto électronique (telle que définie dans la monographie : S. Krapivina. Procédés plasmochimiques en technologie.

10

Ed Chimie, Leningrad, 1981, p.27), et d'une électrode (2), mise à la terre, dont la forme et la disposition permettent la formation d'une décharge ramifiée (10), constituée par un réseau superficiel de filaments de plasma provenant initialement du claquage haute tension.

15

La décharge ramifiée, de par sa structure, a l'apparence visuelle de la couronne d'un arbre, sans tronc, projetée sur la surface à traiter (voir fig. 1).

20

En réalité, les photos prises à l'aide d'une caméra à haute vitesse (voir fig.1') montrent que la décharge se présente sous forme de filaments ramifiés de plasma qui apparaissent, se déplacent rapidement le long de la surface traitée et disparaissent. Cette décharge est précédée d'un claquage superficiel qui crée un canal précurseur. Comme le temps de vie de ces filaments ramifiés correspond à la fréquence des impulsions de la source de courant qui les crée, l'œil de l'observateur mémorise un réseau de ces filaments, qui recouvre une grande partie de, sinon toute la surface traitée.

25

La décharge ramifiée est développée par une impulsion de courant, dont le front a un durée  $\tau_1$  (voir fig. 3) telle que le plasma à l'intérieur des filaments de la décharge ramifiée commence par se former et s'échauffer isochoriquement. On a donc pour  $\tau_1$  la relation  $\tau_1 < d/a$  où  $d$  est le diamètre du filament ( $\sim 1\text{mm}$ ) et  $a$  est la vitesse du son dans le milieu (non ionisé) qui entoure le filament ( $a \sim 3.10^2 \text{ m/s}$ ). Typiquement  $\tau_1 < 3.10^{-6} \text{ s}$ . Au bout du laps de temps  $\tau_1$ , la pression à l'intérieur du filament, du au développement de la décharge et au passage du courant échauffant le plasma, est

telle que, suite à la détente du plasma alimentée en énergie par le courant, apparaît une onde de choc qui excite, voire ionise, le gaz autour du filament. L'activation est surtout importante dans la zone entre le filament et la surface car elle est provoquée par l'onde incidente et l'onde réfléchie de la surface traitée, voir fig.2. Le courant passe à présent principalement dans la zone limitée à l'onde réfléchie, où se développe un plasma froid hors d'équilibre thermodynamique et en contact parfait avec la surface à traiter, ce qui permet, en particulier, aux électrons d'activer la surface traitée. L'amplitude de la quantité d'énergie développée par l'impulsion du courant électrique est telle qu'une partie de l'énergie de l'onde de choc incidente est transmise au matériau du corps traité par l'intermédiaire d'une onde de choc pénétrante (19) et s'y dissipe sous forme de vibrations ultrasoniques. Leur présence est éventuellement contrôlée à l'aide d'un capteur (15) standard d'ultrasons (fig. 1). Ces vibrations ultrasoniques soumettent les atomes du corps traité (froid) à des oscillations qui les éloignent et les rapprochent de leur position d'équilibre, créant, lors de leur éloignement une situation favorable à leur liaison chimique avec des particules étrangères venues, en l'occurrence, du milieu ionisé et activé par le plasma, par exemple, des atomes de silicium et d'oxygène, lors du dépôt de film SiO<sub>x</sub>.

Les vibrations ultrasoniques jouent donc lors du traitement de surface un rôle catalysant similaire, à celui bien connu, de l'augmentation de la température du corps traité. L'avantage des vibrations ultrasoniques est que le corps traité reste pratiquement froid, puisque l'énergie des vibrations ultrasoniques, va se dissiper dans le volume avoisinant l'onde de choc et non localement. L'échauffement du corps traité sera donc relativement lent.

L'impulsion de courant néanmoins doit être limitée dans le temps. En effet, l'énergie développée lors du passage du courant, dans le plasma, qui est d'abord hors d'équilibre thermodynamique, se dépense à activer les particules des gaz d'apport (par exemple, O<sub>2</sub>, O, Si, éventuellement C, H). Mais l'énergie développée par le passage du courant, se dépense aussi à échauffer le plasma, et à en augmenter le volume, événements qui ne représentent aucun avantage pour le traitement de la surface.

Au contraire, dans le cas du dépôt de film sur la surface traitée, l'échauffement du plasma n'volume ne fait d'une part que favoriser la formation de poudre qui, en se déposant sur la surface traitée, la contamine et d'autre part échauffe le corps traité, approchant sa température de la température critique de destruction du matériau.

5

La durée de l'impulsion de courant doit être telle que le plasma reste froid et ne se déve oppe que le long de la surface traitée et non en volume, et que le corps traité garde une température inférieure à sa température de destruction. Ceci se contrôle par une mesure de la température du corps immédiatement après son traitement, avec un 10 capteur de température, par exemple un thermocouple que l'on applique au corps traité.

15 Comme les filaments de plasma qui engendrent le mécanisme décrit plus haut, sont relativement distants les uns des autres, il y a lieu, pour recouvrir uniformément la totalité de la surface à traiter de répéter les impulsions. Afin que les filaments ne viennent pas, lors d'une nouvelle impulsion, se reposer sur le site des filaments précédents. Le laps de temps  $\Delta t$  entre deux impulsions doit être plus grand que le temps de vie en "post décharge" (tel que déterminé par exemple dans la monographie A. Ricard, Plasmas Réactifs SFV, 1995).

20

Typiquement pour des plasmas contenant des composantes telles que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Si, C,  $\Delta t \geq 1-10$  msec.

25 La vibration ultrasonique du corps permet aussi d'expulser les gaz étrangers, absorbés dans les couches superficielles du matériau et d'éviter que, par la suite, lors de l'échauffement local du matériau par le plasma, ces gaz ne créent un flux allant à l'encontre du flux des particules activées du plasma, l'empêchant d'atteindre la surface du matériau et de l'activer en lui communiquant son énergie, accumulée dans le plasma.

30

Pour plus d'efficacité, le gaz d'apport est dirigé vers la surface à traiter à l'aide d'un tube incliné d'un angle  $\alpha \neq 0$  par rapport à la surface à traiter, cet angle étant l'objet d'une optimisation pour chaque cas concret de corps traité. Cet angle permet aussi

d'organiser l'expulsion des gaz résiduels. Les gaz d'apport peuvent aussi être introduits dans le récipient traité, symétriquement, sous forme d'un jet conique, dont l'angle d'ouverture du cône est choisi de manière à recouvrir uniformément la surface intérieure du récipient traité.

5

Dans le cas où la distribution du gaz d'apport est exécutée sous un angle  $\alpha$  par rapport à la surface traitée, la distribution du plasma ne sera pas, en général, uniforme sur toute la surface à traiter. C'est pour cette raison qu'un mouvement relatif de balayage de la surface à traiter par la décharge ramifiée doit dans ce cas être prévu, pour 10 uniformiser le traitement sur toute la surface à traiter, quelle que soit la complexité de sa géométrie.

Les vibrations ultrasoniques du corps traité, suivant le procédé revendiqué, peuvent être amplifiées à l'aide d'un générateur extérieur de vibrations ultrasoniques.

15

La fréquence de génération de ces ultrasons peut être choisie égale à la fréquence propre des vibrations ultrasoniques du corps traité mesurable par des moyens classiques. Dans ce cas, l'effet de résonance améliore substantiellement la qualité du traitement opéré. Il y a plusieurs autres fréquences qui permettent d'amplifier la 20 vibration ultrasonique du corps traité, notamment la fréquence  $a/d$  où  $d$  est le diamètre du récipient et à la vitesse du son.

L'invention consiste également à positionner les électrodes à l'aide d'un dispositif de déplacement de manière à ce que les filaments de la décharge ramifiée soient éloignés 25 ou rapprochés les uns des autres, en particulier rapprochés au point qu'ils forment un faisceau intense, tout en gardant chacun sa caractéristique de canal indépendant de courant, et sans pour autant se collectiviser en un cordon de plasma (voir fig. 4).

Un des buts de l'application de la présente invention est le dépôt de films de barrière, 30 rendant les récipients en matière plastique, tels que les bouteilles PET, dans le domaine de l'industrie alimentaire, les tubes en polyéthylène dans le domaine de la parfumerie, les réservoirs à carburant dans l'automobile, etc.., imperméables aux gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , arômes, essence etc...).

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de surface d'un objet à l'aide d'un plasma généré par un décharge électrique alimenté, sous forme de réseau ramifié de filaments, appliqué contre une partie de ladite surface, dans lequel on déplace le plasma de façon à pouvoir balayer toute la surface à traiter par un champ magnétique ou électrique qui se déplace par rapport à un dispositif de génération du plasma, la vitesse relative du plasma par rapport à la surface à traiter résultant en grande partie du mouvement dudit champ.

10 Les inventeurs de la présente invention ont réalisé qu'un des problèmes du procédé décrit dans WO 9946964 est que le cordon de plasma a tendance à se décoller de la paroi de l'objet à traiter, du fait que le déplacement de l'objet ou de l'électrode, crée des mouvements d'air qui perturbent le cordon et notamment les afflux d'air apportés par la couche limite de la paroi du récipient et qui tendent à repousser le cordon de plasma de cette surface. L'éloignement du cordon de plasma de la surface à traiter diminue ou annule le gradient de concentration des particules actives à la surface à traiter et empêche ainsi le traitement de surface, tel que le dépôt d'un film. Dans le cas de la présente invention, le problème est évité car la durée de l'impulsion de courant créant le plasma sous forme de réseau ramifié de filaments est choisie assez courte pour que le déplacement relatif de la surface traitée par rapport au site du réseau soit si petit que le réseau suive la surface dans son déplacement. La condition pour cela est que la durée  $\tau_2$  soit inférieure au rapport de la largeur d'un filament à la vitesse de déplacement de la surface traitée. Supposons que cette vitesse soit de 1m/s (vitesse réalisée en pratique) et que la largeur du filament soit de 1mm, on obtient pour  $\tau_2$  la valeur maximum de  $10^{-3}$ sec. En réalité,  $\tau_2$ , est soumis à une condition plus stricte qui est la limitation de la température d'échauffement de la surface traitée. L'expérience montre que cette exigence limite  $\tau_2$  à une valeur ne dépassant pratiquement pas  $3 \cdot 10^{-4}$ sec. Pendant ce laps de temps, les photos à haute fréquence ont montré que le filament reste appliqué à la surface traitée. Aucun effet hydrodynamique n'est observé ce qui confirmé que le problème existant lors de la réalisation de l'invention WO 9946964 est évité, dans le cas de la présente invention.

Le plasma confiné sous forme de réseau ramifié de filaments peut être réalisé de façon à ce qu'il contacte la surface à traiter localement, c'est-à-dire sur un surface approximativem nt circulaire pour pouvoir ^tre déplacé sur une surface à traiter ayant un relief complexe afin de permettre un dépôt uniforme sur une telle surface (fig.5).

5

L'électrode sous tension peut être formée par un disque ou une autre forme solide pouvant se déplacer dans l'espace de manière tridimensionnelle à l'extérieur du récipient, de manière à ce que le réseau ramifié de filaments balaie la surface à traiter.

10 D'autres buts et aspects avantageux de l'invention ressortiront des revendications, d la description ci-après et des dessins annexés, dans lesquels :

La Fig. 1 est une vue en coupe d'une bouteille et d'une partie d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, montrées de façon schématique.

15

La fig.1' montre des photographies prise par caméra haute vitesse d'une décharge provoquant la formation d'un réseau ramifié de filaments. Le temps entre l s photographies successives correspond à une durée de 30  $\mu$ s. L'exposition est de 5 $\mu$ s.

20 La Fig.2 est une vue d'une section de la bouteille (section positionnée sur la fig.1) illustrant le procédé de développement de la décharge sous forme de réseau ramifié de filaments de plasma, notamment la formation des ondes de choc incidentes (issues du filament) réfléchies et pénétrant le corps traité.

25 La fig.3 représente un exemple de diagramme, dans le temps, des impulsions de courant illustrant les étapes de développement de la décharge.

La fig.4 illustre la possibilité que donne la présente invention de varier la configuration et le positionnement de l'électrode à la terre pour varier la configuration du réseau 30 ramifié de filaments de plasma, en passant, dans le cas d'une électrode recouvrant une large partie de la surface inférieure du récipient, d'une configuration largement distribuée sur la surface à traiter, à une configuration de faisceau de filaments, qui se distingue d'un cordon d plasma dans le sens de l'invention WO 9946964 en ce que la structure d s filaments est conservée, ce qu'illustre la distribution des températures

montrée dans la zone B de la fig.4, contrairement au cordon de plasma correspondant à l'invention WO 9946964, où la distribution radiale de la température est régulière et où le transfert des particules par diffusion se fait dans la direction opposée au gradient de température voir fig. 4c.

5

La fig.5 illustre la mise en œuvre de la présente invention dans le cas du traitement de la surface intérieure d'un récipient de forme complexe.

La fig.6 correspond à une forme d'exécution de la présente invention où un récipient de forme complexe est traité, par exemple, pour imperméabilisation.

La fig.7 illustre la possibilité du traitement simultané des deux faces de la paroi d'un réservoir soit en réalisant un schéma d'alimentation où les décharges des deux côtés de la paroi fonctionnent consécutivement, chacune d'elle jouant le rôle d'électrode pour l'autre (fig.7a), soit en réalisant un schéma d'alimentation où les deux décharges des deux côtés de la paroi fonctionnent en parallèle (fig.7b).

En faisant référence à la fig.1, un dispositif pour le traitement de surface d'un récipient (1) comporte une électrode (2) reliée à la terre et une électrode sous tension (3) reliée à une source d'énergie électrique (4) dotée d'un dispositif de formation d'impulsions (8). L'électrode (3) comporte une tubulure (5) reliée à une source de gaz (6), telle qu'un récipient permettant de préparer le mélange gazeux qui est injecté sur la surface à traiter et qui permet la formation du plasma à un seuil de claquage plus faible que dans l'air. L'électrode (2) peut être déplacée par un dispositif qui permet d'optimiser la forme du réseau ramifié de filaments de plasma par rapport au récipient (1) que représente, dans ce cas particulier, une bouteille telle qu'une bouteille PET. L'électrode à la terre est éventuellement séparée de la paroi du récipient (1) par un corps diélectrique (9).

Le dispositif comporte en outre une pince (13) ou autre support mécanique qui permet de supporter et déplacer le récipient, notamment dans un système cinématique permettant d'accomplir des opérations de stérilisation, de dépôt d'un film et éventuellement de remplissage du récipient. L'électrode (2) et le diélectrique (9) sont solidaires et peuvent être, éventuellement, couplés à un dispositif d'entraînement rotatif

pour assurer la rotation relative de la bouteille et de l'électrode (2) (non montré sur le dessin).

La surface entière du récipient peut être traitée par un ou plusieurs passages du plasma (cas avec rotation), ou par des impulsions répétées, sur toute la surface traitée (cas sans rotation).

Un moment-clé dans la mise en œuvre du procédé est l'apport du mélange de gaz sur la surface à traiter.

10

Les gaz apportant les molécules, pour le dépôt du film imperméable par exemple, peuvent être mélangés avec le gaz pour la formation du plasma et alimentés par la conduite (5) dans l'électrode (3), ou être présents dans le récipient (1) avant le début de traitement de surface, ou être alimentés dans le récipient par une source séparée. La buse (5) peut diriger le gaz pour le revêtement de film en aval de la formation du plasma.

Le système d'alimentation prévoit l'utilisation consécutive de plusieurs mélanges gazeux de composition différente, permettant de créer un film-barrière, par exemple, sous forme de plusieurs couches de composition chimique différente.

Un endroit critique de l'objet à traiter, notamment dans le cas des objets ayant un goulot étroit tel que les bouteilles ou la partie de surface intérieure proche de l'extrémité ouverte du récipient (par exemple d'un tube cylindrique en plastique), est la partie de surface intérieure inclinée ou évasée proche du goulot (11). Pour assurer un traitement de surface efficace de cette partie, il est avantageux d'incliner le jet de la buse-électrode 5 d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe d'axisymétrie (A) du récipient ou tout au moins la partie à proximité de la partie du goulot (11). L'angle  $\alpha$  d'injection permet d'traiter efficacement la surface intérieure inclinée s'étendant du goulot (11).

30

Dans le cas particulier du tube en plastique, il s'avère important, par exemple lors d'un traitement de dépôt de barrière, de préserver l'extrémité ouverte du tube (par exemple sur un anneau de 3 à 5 mm d'épaisseur) de traitement de barrière, étant donné que le

film déposé peut empêcher le soudage de l'extrémité ouverte du tube après son remplissage. L'angle  $\alpha$ , dans ce cas, est choisi de manière à ce qu' le mélange gazeux apporté par l'intermédiaire du tube (5) ne contacte la paroi à traiter qu' n dessous de la surface annulaire à préserver.

5

Le choix adéquat de l'angle  $\alpha$  permet aussi de minimiser l'accumulation des produits résiduels du traitement en permettant une circulation des gaz, d'une part par convection naturelle due à l'échauffement de la surface intérieure et des gaz sur la couche limite après passage du plasma, et d'autre part par convection forcée des gaz introduits dans 10 le récipient pour la formation du plasma et/ou pour le dépôt d'un film, vers le côté ouvert du récipient, dans le présent cas le goulot (17).

Il est aussi possible d'injecter les gaz d'apport sous forme d'un cône coaxial à l'objet traité de manière à distribuer uniformément les gaz d'apport sur toute la surface du 15 corps traité.

Un type de barrière peu coûteux, efficace et adapté aux récipients destinés aux aliments, est le  $\text{SiO}_x$  ( $1,9 \leq X \leq 2,1$ ).  
20 Le contact du plasma avec la surface à traiter, assuré par le procédé revendiqué, permet de déposer des couches barrières par les effets suivants.

D'abord, les gaz absorbés dans la paroi de l'objet à traiter, proche de la surface à traiter, sont évaporés par l'effet ultrasonique du plasma, et sont ainsi éliminés de la 25 partie de couche superficielle de la paroi. Le plasma peut éventuellement effectuer un décapage superficiel de quelques couches, atomiques de sorte qu'il y a une libération de liaisons chimiques qui réagissent avec les particules excitées dans le plasma, notamment certaines particules telles que le silicium et l'oxygène apportés par le gaz de traitement de surface. Le mécanisme n'est pas parfaitement connu, mais il se peut 30 que les molécules de  $\text{SiO}_x$  occupent les liaisons chimiques à la surface du polymère, agissent en tant que centre de cristallisation, pour la formation d'une couche barrière de  $\text{SiO}_x$  sur la surface à traiter.

Pour créer des films de barrière flexibles, non cassant, avec la bonne adhésion à la paroi, il est possible, par la présente invention, de déposer successivement des couches d différente composition chimique, notamment de superposer des couches de  $\text{SiO}_x$  et de  $\text{CH}_y$ .

5

Dans la forme d'exécution de la fig.5, pour le traitement de la surface intérieure d'un récipient de forme complexe la décharge par impulsion sous forme d'un réseau de filaments de plasma est formée entre une électrode sous tension (3) et une électrode à la terre, dotée d'un mouvement dans trois dimensions, effectué par un mécanisme (7), 10 permettant de balayer toute la surface intérieure du récipient par le réseau ramifié de filaments de plasma.

Dans la forme d'exécution de la fig.6, le traitement (par exemple l'imperméabilisation) d'un récipient de forme complexe (1') (par exemple un réservoir à carburant) est 15 effectué de la manière suivante.

Dans ce cas, l'électrode sous tension (2') alimentée par une source de courant (3'), et située à l'extérieur du dispositif. Le récipient (1') est placé à l'intérieur d'une buse (28') en matériau diélectrique, ventilée par un flux d'air ou d'un autre gaz (29'). Deux 20 tubulures (3') et (23') permettent, respectivement, d'amener le mélange gazeux dans le réservoir, et d'évacuer les gaz résiduels du réservoir. Le réservoir peut être déplacé et pivoter grâce aux mécanismes (24') et (25').

L'électrode à la terre a la forme d'un jet de liquide électroconducteur (26'), provenant 25 d'un injecteur (22') alimenté par une pompe (27'). Le liquide électroconducteur recueilli dans le réservoir (30') est continuellement renvoyé dans le système de l'électrode à la terre. La décharge entre lesdites électrodes se développe sous forme d'un réseau 30 ramifié de filaments de plasma (31'), comme montré sur la fig.6.

30 Dans la forme d'exécution de la fig.7, deux solutions sont données pour le traitement simultané des deux faces de la paroi d'un récipient en matière diélectrique.

Dans le cas de la fig.7a, la décharge s'opère de manière que les réseaux ramifiés de filaments de plasma formés des deux côtés de la paroi jouent le rôle d'électrode l'un pour l'autre. Les deux zones de traitement sont donc alimentées de manière à être reliées consécutivement l'une à l'autre. Le récipient est supporté par un support en 5 matériau diélectrique (13").

Dans le cas de la fig.7b, le schéma proposé permet d'effectuer les décharges sous forme de réseaux ramifiés de filaments de plasma alimentés en parallèle. Le récipient, dans ce cas, est supporté par un support (9") et les deux décharges utilisent une seule 10 électrode, mise à la terre.

Dans les deux cas, les électrodes sous tension servent de conduite de gaz. Les mélanges gazeux alimentant les décharges peuvent différer de part et d'autre de la paroi du récipient, de manière à former éventuellement des dépôts de composition et 15 de propriétés différentes.

Des exemples non-limitatifs de mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont donnés ci-après.

20 Exemple 1:

Dépôt d'un film d'oxyde de silicium sur la surface intérieure d'une bouteille monocouche PET (0,5l), par méthode HF :

Produits de base utilisé consécutivement et avec répétition : Ar, O<sub>2</sub>, HDMS, CH<sub>4</sub>

25 Tension maximum de la source de courant : 21 kV

Amplitude du courant de la décharge : 10 A

$\tau_1 = 3\mu s$

$\tau_2 = 300\mu s$

$\tau_3 = 40ms$

30 Durée du traitement : 20 sec.

Matériau principal de la barrière : SiO<sub>x</sub> (x = 1,96)

Epaisseur de la barrière : 180 - 190 Å

**Niveau de barrière à l'oxygène :**

avant traitement : 0,06cm<sup>3</sup>/bout.jour

après traitement : 0,0005cm<sup>3</sup>/bout.jour

**Coefficient de barrière par rapport à l'Oxygène : 120**

5 **Coefficient de barrière par rapport au CO<sub>2</sub> : 30**

**Exemple 2 :**

**Dépôt d'un film d'oxyde de silicium sur un tube en polyéthylène monocouch (200ml).**

10

Produits de base utilisé consécutivement : Ar, O<sub>2</sub>, HDMS, TEOS, CH<sub>4</sub>

Tension maximum de la source de courant : 10 kV

Amplitude du courant de la décharge : 8 A

$\tau_1 = 2\mu s$

15  $\tau_2 = 200\mu s$

$\tau_3 = 10ms$

Durée du traitement : 10 sec.

Matériau principal de la barrière : SiO<sub>x</sub> (x = 1,95)

Epaisseur de la barrière : 250 Å

20 **Niveau de barrière à l'oxygène :**

avant traitement intérieur : 0,7cm<sup>3</sup>/tube.jour

après traitement intérieur : 0,006cm<sup>3</sup>/tube.jour

après traitement extérieur : 0,1cm<sup>3</sup>/tube.jour

après traitement sur les deux faces : 0,001cm<sup>3</sup>/tube.jour

25 **Coefficient de barrière à l'oxygène :**

après traitement intérieur : 110

après traitement extérieur : 7

après traitement sur les deux faces : 700

30 **Libellé des références des figures**

**FIGURE 1:**

1. Objet (corps) traité
2. Electrode mise à la terre

3. Tube d'apport des composants gazeux, servant d'électrode sous tension  
 4. Source de courant  
 5. Composants gazeux  
 5 6. Dispositif de préparation et de mélange des composants gazeux  
 7. Mécanisme de déplacement de l'électrode 2  
 8. Dispositif de formation des impulsions de courant électrique  
 9. Support diélectrique inférieur  
 10. Filament du réseau ramifié superficiel de la décharge à impulsion  
 11. Goulot  
 12. Point inférieur du récipient à traiter  
 13. Support supérieur du récipient à traiter  
 14. Capteur d'ultrasons  
 15. Thermocouple

15

FIGURE 2:

1. Corps de la bouteille  
 10. Filament de plasma (en section)  
 15. Surface intérieure de la bouteille à traiter  
 20. 16. Corps de la bouteille  
 17. Onde de choc incidente, issue du filament de plasma lors de sa formation après le laps de temps  $\tau_1$ ,  
 18. Onde de choc réfléchie de la surface de la bouteille après que l'onde de choc incidente l'ai atteinte.  
 25. 19. Onde de choc pénétrant le matériau du corps de la bouteille, et s'y dissipant sous forme d'oscillations ultrasoniques  
 20. 20. Plasma généré par l'onde de choc  
 21. 21. Plasma généré par l'onde de choc réfléchie, réactivant et réionisant le plasma généré par l'onde de choc incidente

30

FIGURE 3:

1. Claquage  
 2. Développement de la tension et du courant lors de l'échauffement isochorique du filament  
 35 3. Tension et développement du courant pendant la phase de détente du filament  
 4. Chute de la tension et du courant après l'impulsion  
 5. Post-décharge  
 6. Tension lors de l'alimentation de la décharge par une source de courant à haute fréquence  
 $\tau_1$  : durée du préchauffage isochorique des filaments  
 $\tau_2$  : durée du développement des filaments  
 $\tau_3$  : durée post-décharge  
 U : Tension  
 I : Courant

FIGURE 4:

1 Surface traitée  
 10" Cordon de plasma  
 18 Distribution radiale de la température  
 19 Distribution de la température suivant l'axe X  
 5 20 Gradient de température (conditionnant la grandeur et la direction du gradient de concentration des particules activées vers la surface à traiter).  
 10 21 Electrode latérale  
 22 Rotation du récipient traité.  
 23 Lignes de courant, illustrant la concentration du champ électrique, effectuée par l'électrode latérale (21).

FIGURE 6.

15 1' Réservoir à carburant  
 2' Electrode sous tension  
 3' Tube d'apport des composants gazeux, de direction réglable et contrôlable  
 20 4' Générateur de courant à impulsions  
 22 Injecteur de liquide électroconducteur (par exemple eau salée) servant d'électrode à la terre  
 23 Tube d'évacuation des gaz résiduels  
 24, 25 Dispositifs de déplacement du corps traité  
 26 Jet de liquide électroconducteur servant d'électrode  
 25 27 Pompe  
 28 Tunnel de passage du récipient, en matériau diélectrique  
 29 Ventilation  
 30 31 Zone d'accumulation du liquide électroconducteur après utilisation  
 Décharge sous forme de réseau ramifié de filaments de plasma  
 30

FIGURE 7:

35 1" Récipient à traiter  
 2" Electrode à la terre  
 3" Tube d'apport du mélange gazeux  
 (les mélanges gazeux peuvent être différents de part et d'autre de la paroi traitée)  
 4" Source de courant HF  
 6" Chambre de préparation des mélanges gazeux  
 40 9" Support diélectrique inférieur  
 13" Support diélectrique supérieur

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'un objet à l'aide d'un plasma généré par une décharge électrique dans lequel on forme le plasma à partir d'une électrode fonctionnant en régime d'émission de champ et qu'on applique le plasma contre une partie d'une surface à traiter, le plasma étant fourni par impulsions dont le front a une durée de développement si petite que le plasma a la forme d'un réseau ramifié de filaments distribués superficiellement sur la surface à traiter.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du front d'une impulsion de courant est approximativement inférieure à la largeur d'un filament de réseau ramifié confiné contre la surface à traiter divisée par la vitesse du son dans le milieu environnant le plasma et non affecté par lui, de manière à ce que la formation du filament de plasma soit suivie de la génération d'une onde de choc.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la durée du front d'une impulsion est suffisamment courte pour éviter une surchauffe locale du matériau traité au-dessus de la température critique de destruction dudit matériau.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les impulsions sont répétées et se suivent dans un laps de temps supérieur au temps de vie "post décharge" du plasma, de manière à ce que la surface traitée le soit uniformément.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amplitude de la quantité d'énergie développée par l'impulsion de courant électrique est si grande que l'onde de choc, générée induise une onde de choc à l'intérieur du corps traité qui s'y dissipé sous forme de vibrations ultrasoniques.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'plasma confiné est généré sous forme d'un réseau ramifié de filaments par une source d'énergie électrique à haute fréquence pulsée ; le plasma confiné provenant d'une électrode à haute tension connectée à la source d'énergie électrique et les lignes de courant aboutissant à une électrode mise à la terre dont la configuration détermine la forme du réseau ramifié de filaments, passant d'une structure étendue sur une grande surface, à une structure de filaments localisée sur une surface réduite, suivant que l'électrode à la terre est une surface développée ou localisée.

10

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrode de terre est sous forme d'un jet de liquide conducteur.

15

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le plasma sous forme d'un réseau ramifié de filaments par une source d'énergie électrique en impulsions à haute fréquence, couplée à une électrode à effet capacitatif.

20

9. Procédé selon les revendications précédentes, consistant à superposer aux vibrations ultrasoniques propres, générées par le processus ultrasonique de formation des filaments de plasma, des vibrations générées par un générateur ultrasonique extérieur, en particulier à la fréquence propre du procédé.

25

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la décharge sous forme de réseau ramifié de filaments de plasma est alimentée successivement par des mélanges gazeux de compositions différentes.

30

11. Procédé selon l'une des revendications 1-10, caractérisé en ce que le traitement est effectué simultanément sur les deux faces de la paroi du récipient par deux décharges sous forme de réseaux ramifiés de filaments de plasma, chacun de ces réseaux jouant le rôle d'électrode pour l'autre.

12. Procédé selon l'une des revendications 1-10, caractérisé en ce que le traitement est effectué simultanément sur les deux faces de la paroi du récipient par deux décharges sous forme de réseaux ramifiés d filaments de plasma, alimentées en parallèle par une source de courant.

5

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les mélanges gazeux soient projetés sur la surface à traiter sous un angle tel que, d'une part, la distribution de ces gaz sur la surface soit assurée et, d'autre part que l'évacuation des gaz résiduels soit allégée.

10

14. Procédé selon l'une des revendications 1-12, caractérisé en ce que les mélanges gazeux soient projetés sur la surface à traiter sous forme de cône gazeux axisymétrique de manière à recouvrir uniformément toute la surface du récipient à traiter.

15

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le corps traité est doté d'un mouvement relatif uniformisant par rapport au site de la décharge à réseau ramifié de filaments, ce mouvement pouvant être, en particulier, un mouvement de rotation.

20

16. Dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé de traitement de surface selon l'une des revendications précédentes, comportant une source d'énergie électrique connectée à une électrode et modulée en tension de façon à pouvoir générer des paquets d'impulsions d'énergie électrique.

25

17. Dispositif selon la revendication 16, comportant des moyens de contrôle de la température du corps traité et de la fréquence propre des vibrations ultrasoniques engendrées par la mise en œuvre du procédé.

30

18. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, comportant un ou plusieurs générateurs d'ondes ultrasons à fréquence variable et contrôlable, et un système permettant de soumettre les corps traités à des vibrations ultrasoniques simultanément à la mise en œuvre du procédé.

19. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, comportant des moyens de positionnement des électrodes permettant de rapprocher ou éloigner les filaments du réseau ramifié, en particulier de les rassembler en faisceau.

5

20. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la source de courant contient deux circuits, permettant d'effectuer le traitement revendiqué simultanément sur les deux faces du corps traité soit en circuit parallèle soit en circuit consécutif.

10

21. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un mécanisme permettant de déplacer le corps traité par rapport à la zone où se situe la décharge à réseau ramifié de filaments, en particulier, un mécanisme de rotation.

15

22. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est doté d'un ou de plusieurs systèmes d'alimentation en mélanges gazeux, se terminant par des conduits dont l'angle d'incidence par rapport à la surface traitée est réglable.

20

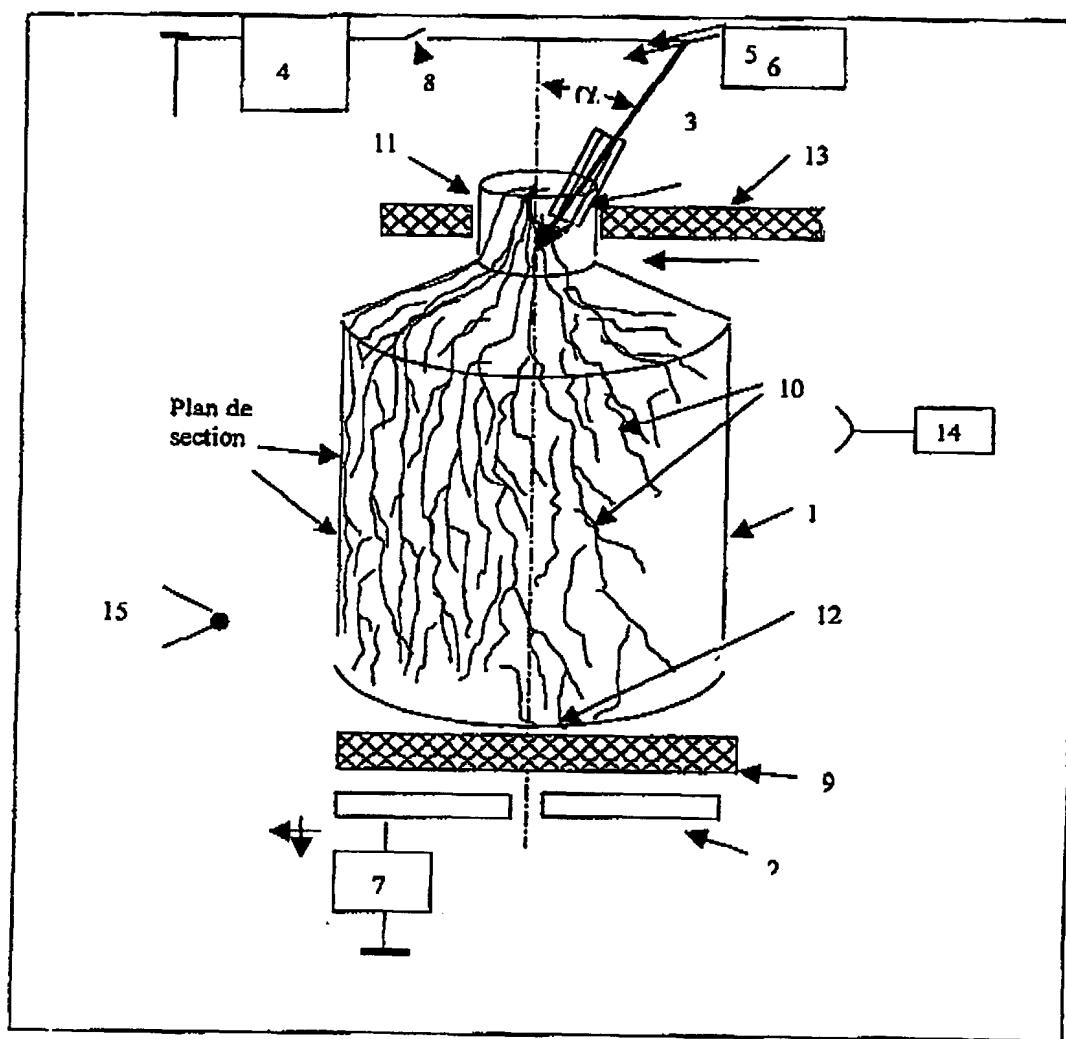


Figure 1.

2/9

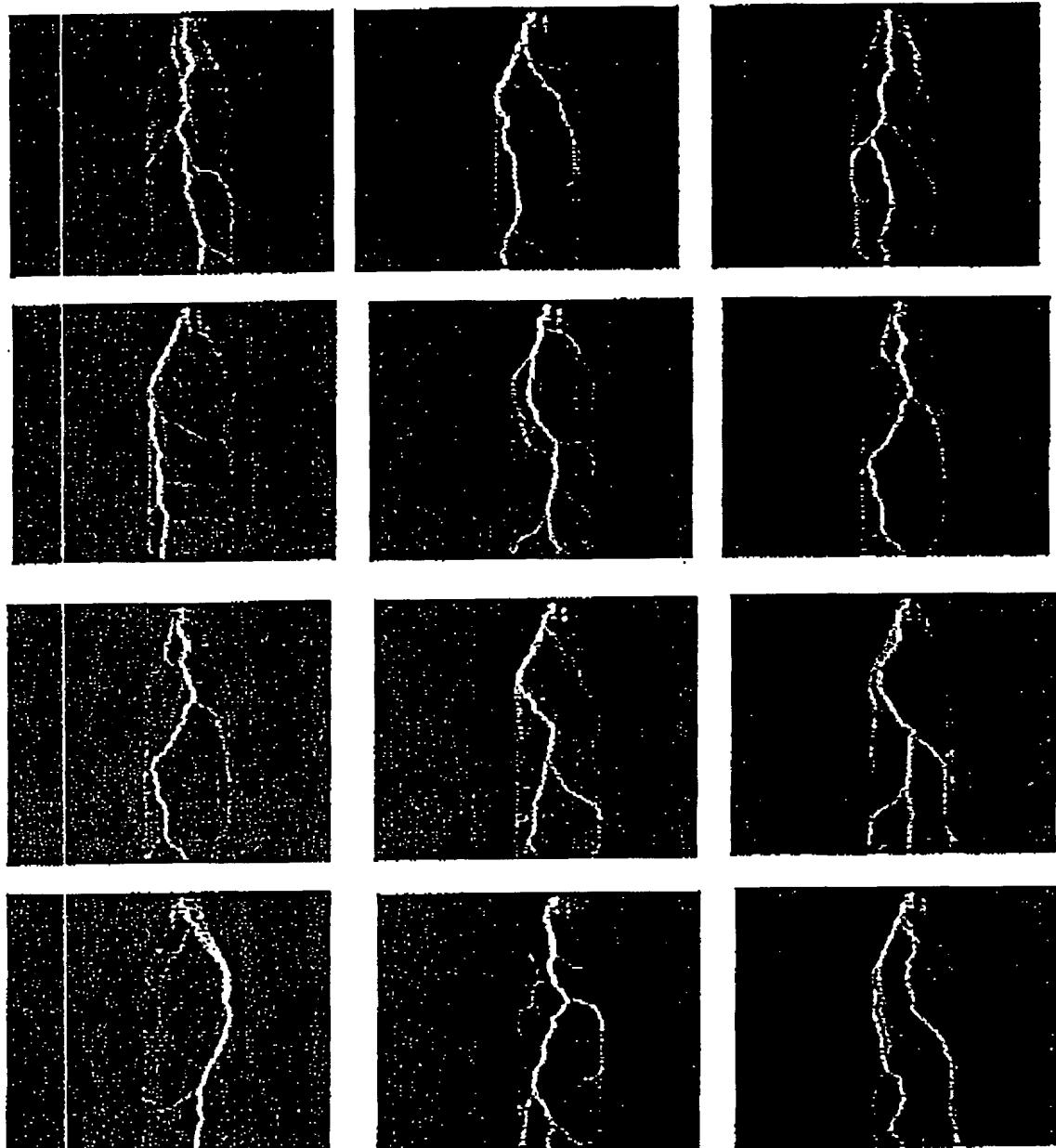


Figure 1'.

3/9

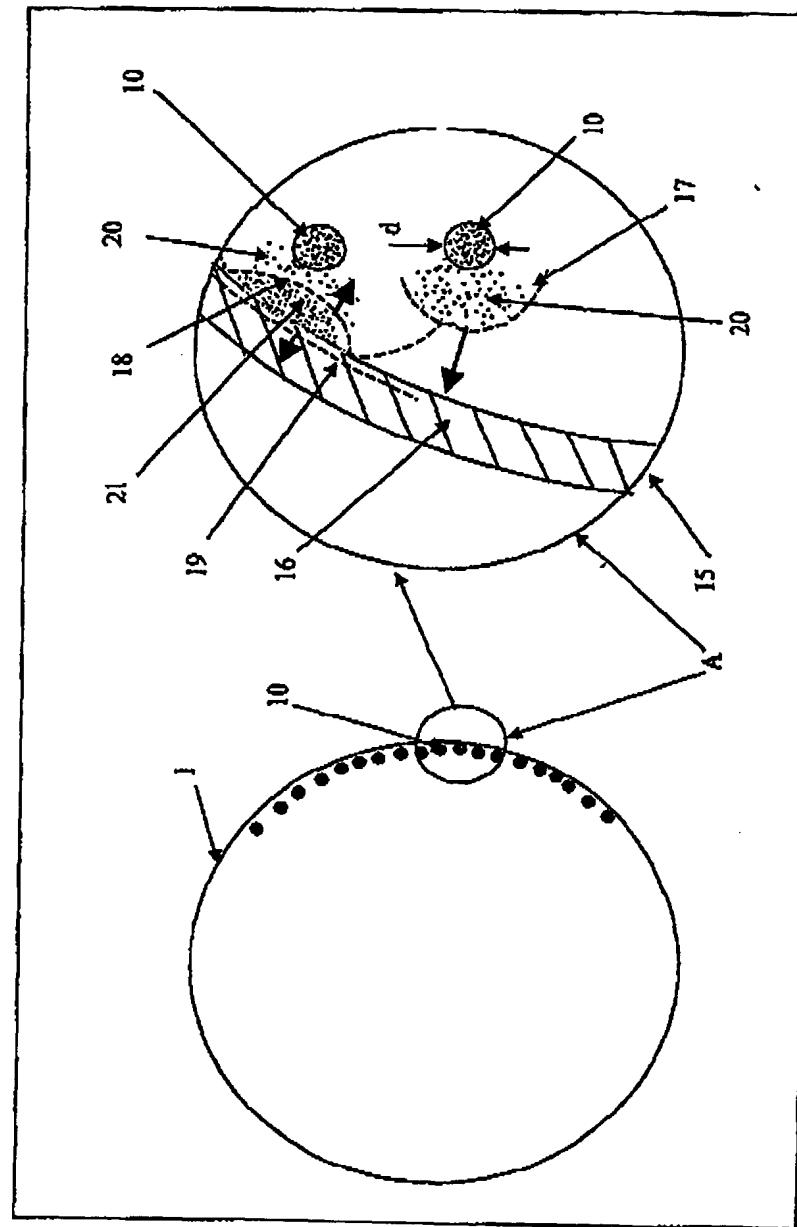


Figure 2.

4/9

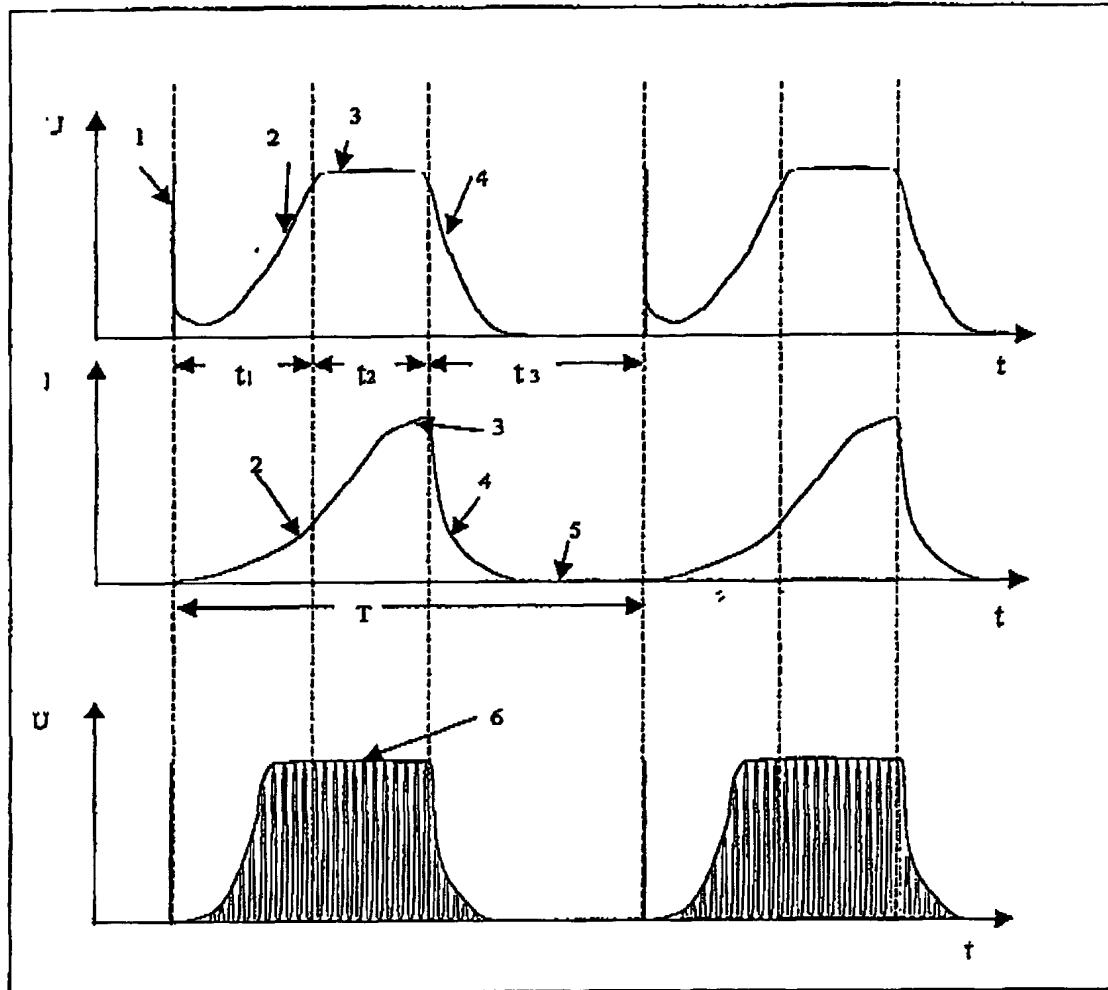
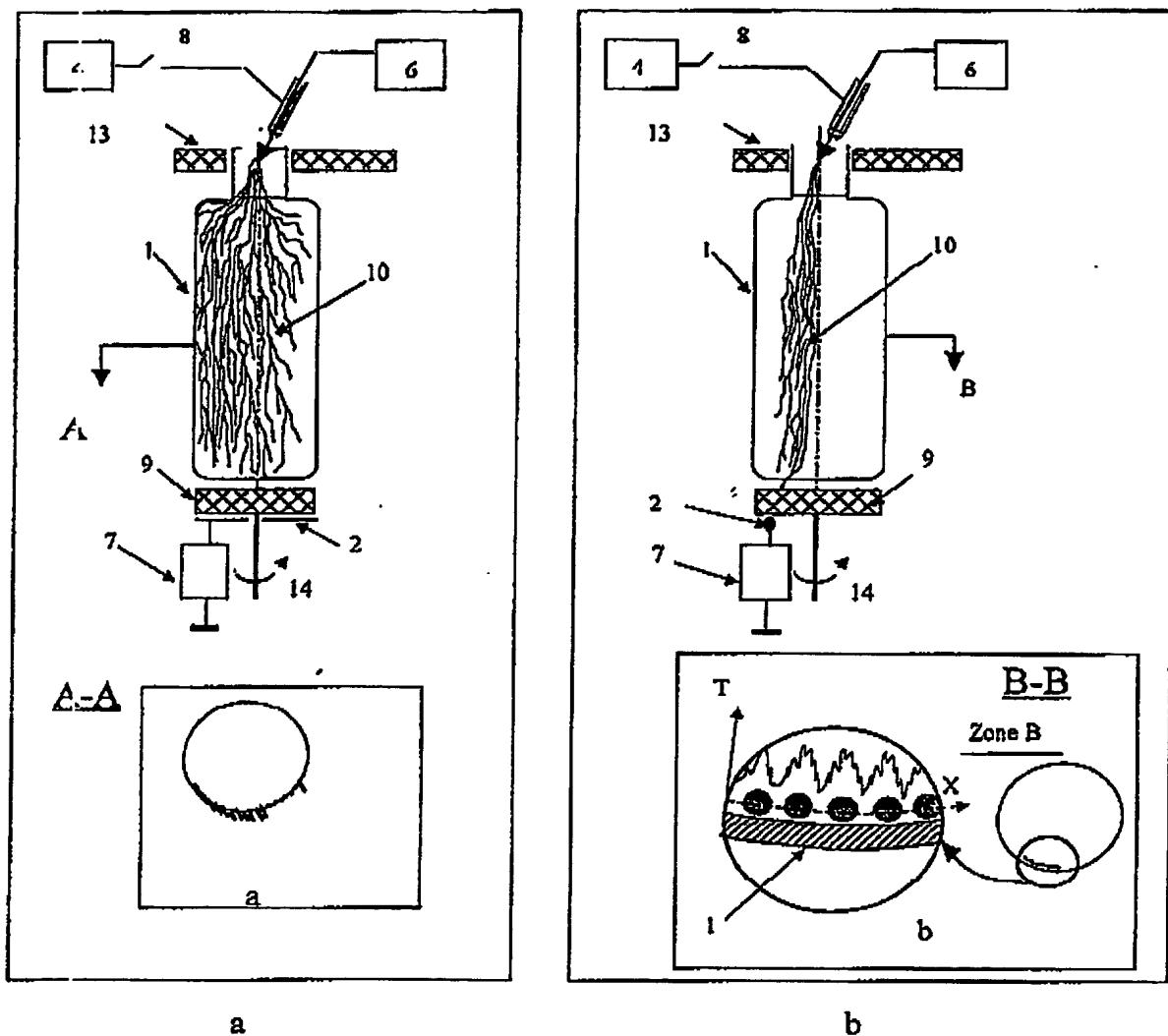


Figure 3.

5/9

Figure 4



6/9

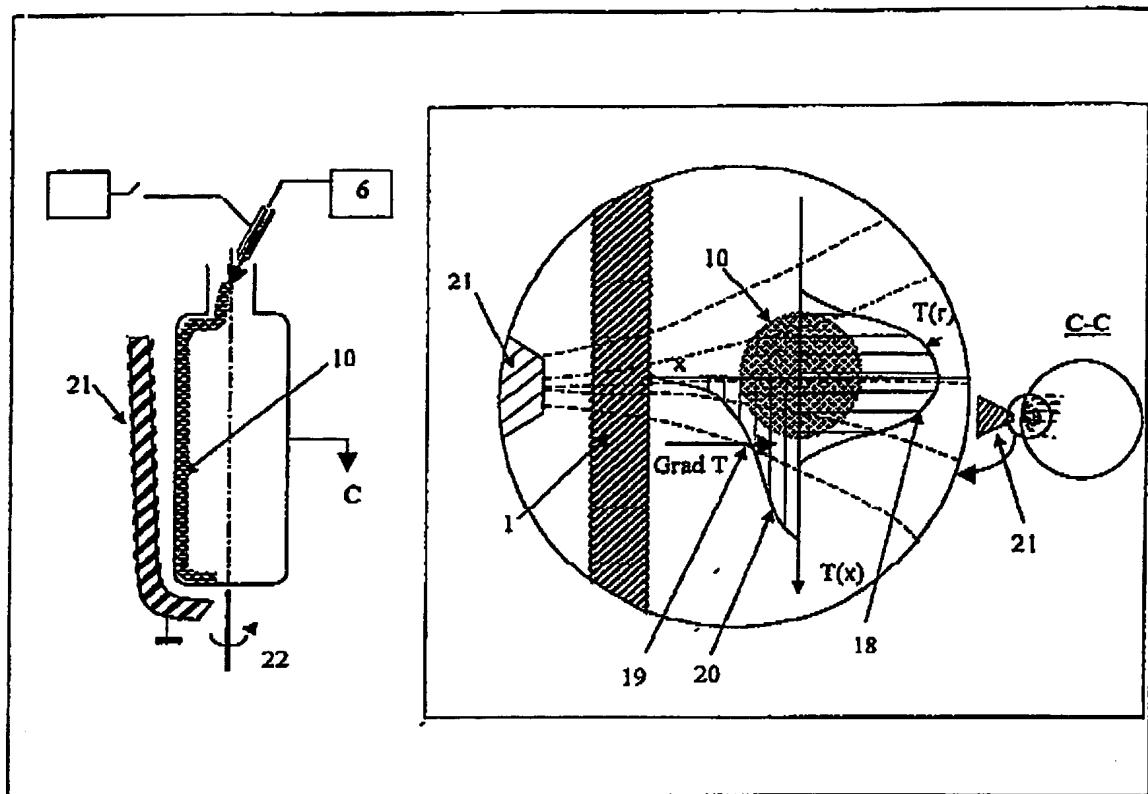
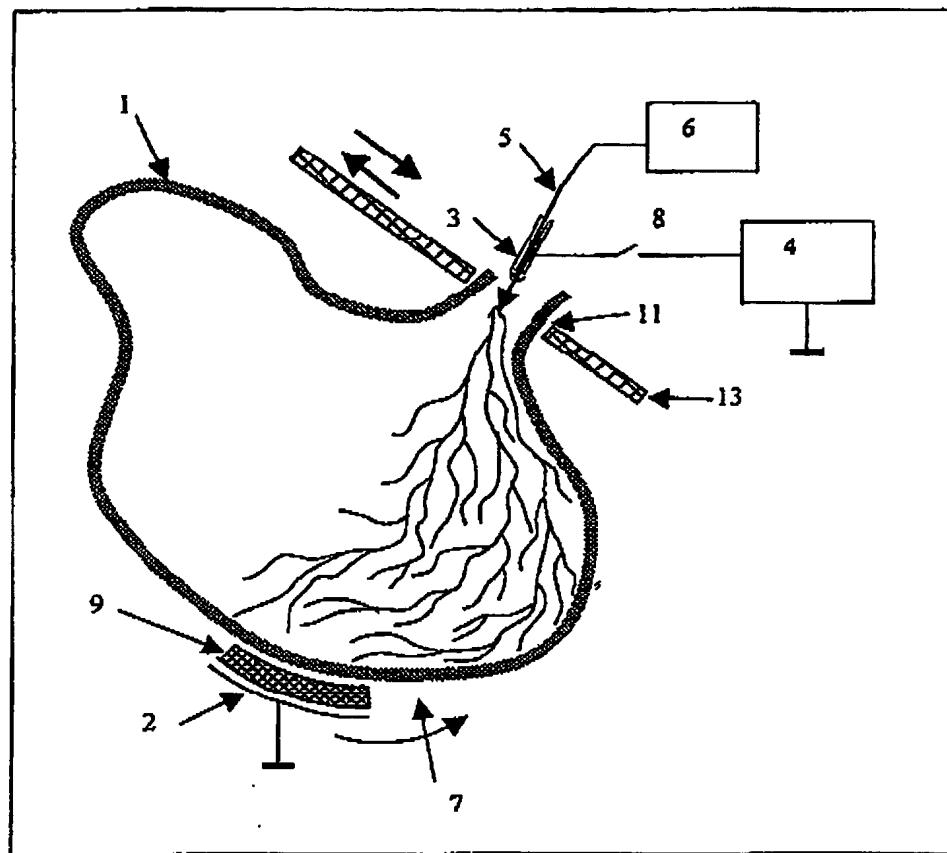


Figure 4.c

7/9



**Figure 5.**

8/9

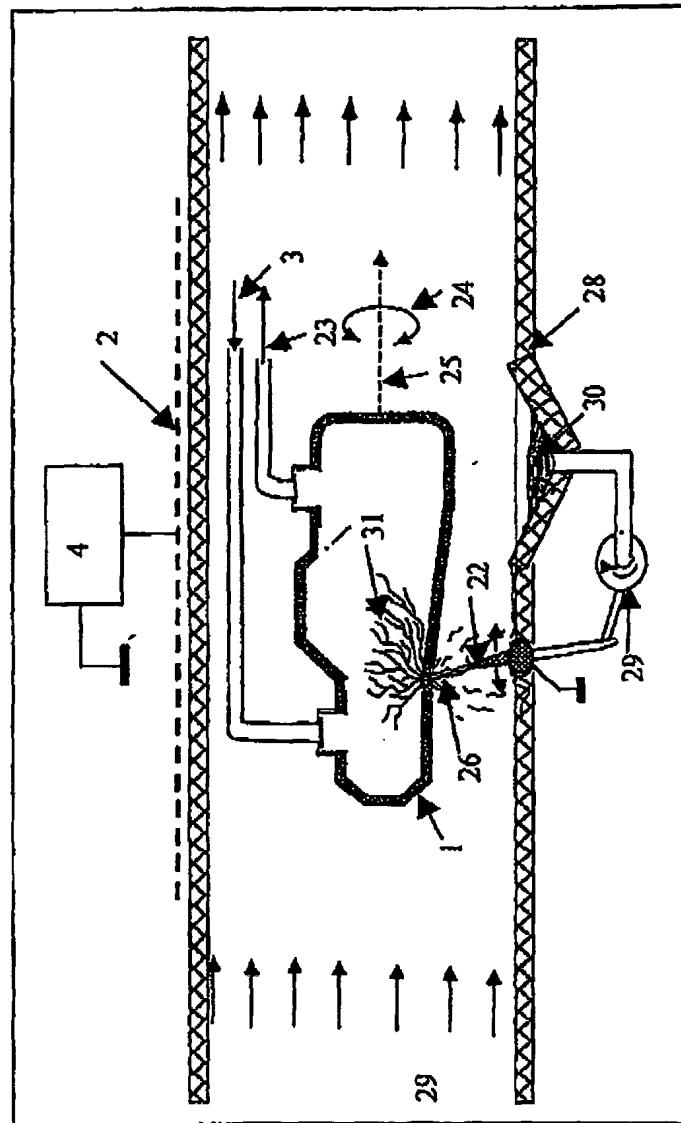


Figure 6

9/9

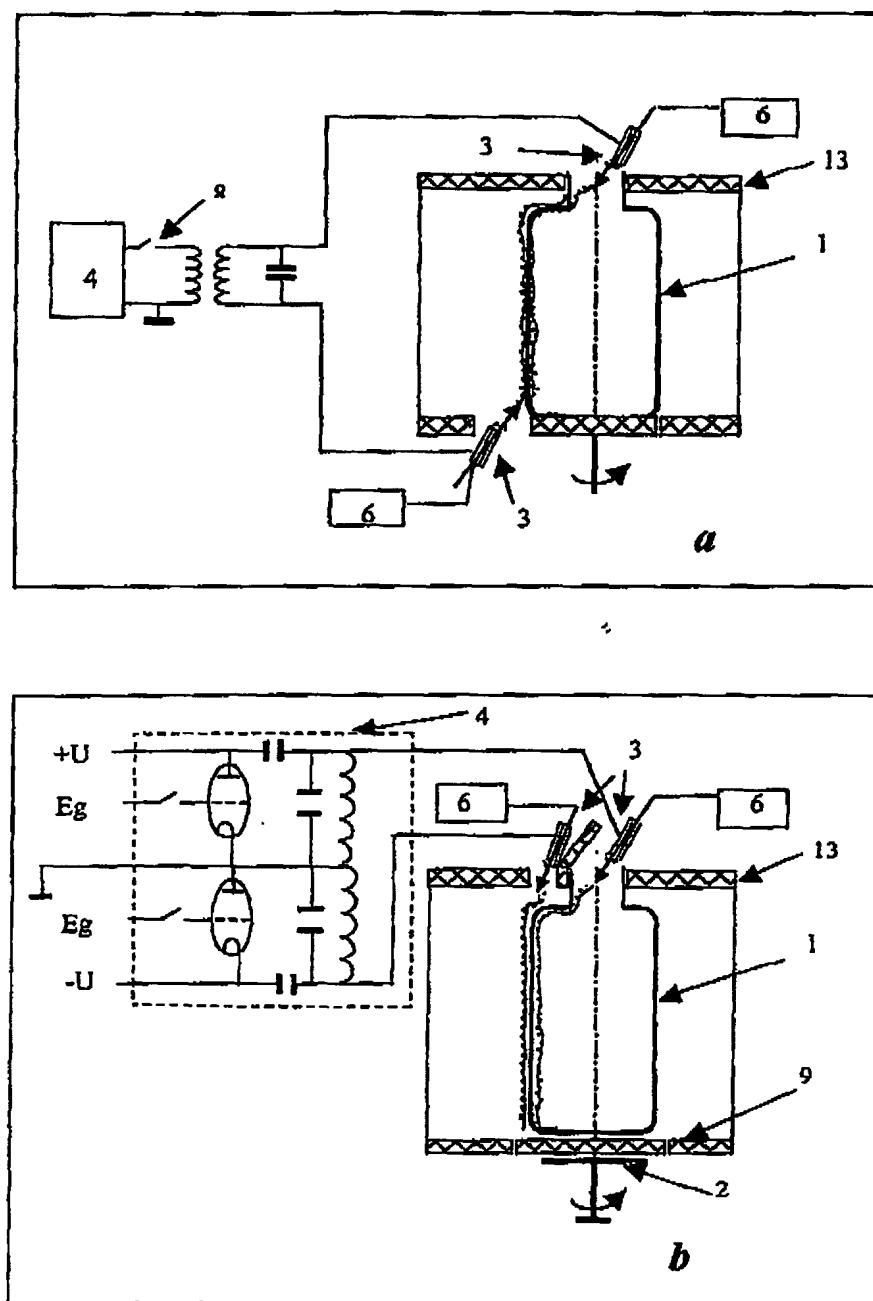


Figure 7.